

R E M A R K S

The Examiner is respectfully requested to return a copy of the Form PTO/SB/08A mailed on September 9, 2005, and to indicate thereon that the cited publications were considered and made of record.

Claim 1 was amended by including a feature of claim 2 concerning an acidic aqueous solution. Such feature is also supported on page 10, lines 7 to 9 of the specification; page 11, line 22 to page 13, line 26 of the specification and Examples 1, 2 and 5 to 9 on pages 18 et seq. of the specification).

Claim 1 was also amended to include a feature relating to the acrylamide content which is supported on page 33, lines 3 to 11 of the specification.

Claim 3 was amended by deleting the feature of a "pH-controlling agent."

Claim 6 was amended to depend on claim 1.

Claim 7 was amended to make minor editorial revisions.

Claims 8 and 9 were amended to recite "at least one." Such amendments are based on the originally claimed terminology in claim 7 ("at least one") and claim 10 ("one or more kinds").

The amendment to claim 9 regarding the amount of the phosphate is supported in the specification on page 15, lines 15 to 18.

Claim 10 was amended to depend on claim 8 and to make minor editorial revisions.

Claim 11 was amended by including a feature relating to the acrylamide content that is supported on page 33, lines 3 to 11 of the specification.

New claim 12 recites features of original claim 6 and is also supported in the specification on page 12, lines 19 to 25; Example 2 on page 19, line 6 to page 20, line 6, and Example 5 on page 22, line 4 to page 23, line 3.

New claims 13 and 14 recite features of original claims 6 and 8 and are supported in the specification on page 12, lines 19 to 25; page 15, lines 3 to 7; page 15, line 26 to page 16, line 1; and Examples 10 to 13 on page 27, line 12 to page 30, line 9.

New claim 15 recites features of amended claim 11.

New claim 16 recites features of amended claim 1.

New claim 17 recites features of original claim 7.

New claim 18 recites features of original claim 8.

Claims 1, 10 and 11 were rejected under 35 USC 112, second paragraph for the reasons set forth in the second paragraph on page 2 of the Office Action.

Claims 10 and 11 were amended to avoid the 35 USC 112, second paragraph rejection.

Withdrawal of the 35 USC 112, second paragraph rejection is respectfully requested.

The presently claimed invention includes the following two patentable embodiments:

(a) an embodiment in which an acidic aqueous solution is used, as recited in claims 1, 3, 6, 11, 12 and 16; and

(b) another embodiment in which an additive having a low buffering ability and the acidic aqueous solution are used in combination, as recited in claims 7 to 10, 13 to 15, 17 and 18.

At the time when the present application was filed, it was known that acrylamide is contained in livestock feed cooked under heat, but a method of decreasing the acrylamide content was not known (see the present specification on page 2, lines 8 to 11). Also, for other kinds of food, a method of effectively decreasing the acrylamide content was not known at the time when the present application was filed.

In view of the above described technical background, the inventors of the present application discovered that acrylamide in instant fried noodles can be effectively decreased by setting the pH value of the fried noodles to be 6.5 or less (see the present specification on page 2, line 26 to page 3, line 4). The present invention was achieved based on this finding. Thus, the present invention is an epoch-making new technology in that for the first time, the amount of acrylamide in a food product can be reduced. Therefore, the present invention greatly contributes to the art.

Claims 1 to 5 and 11 were rejected under 35 USC 102 as being anticipated by Teh et al. (USP 6,482,462) for the reasons set

forth in the paragraph bridging pages 2 and 3 and the first full paragraph on page 3 of the Office Action.

Claims 6 to 10 were rejected under 35 USC 103 as being unpatentable over Teh et al. in view of Miller et al. (USP 5,500,236) and Yamasaki et al. (USP 5,543,168) for the reasons set forth on page 4 of the Office Action.

It was admitted in the Office Action that Teh et al. do not disclose (i) applying an acid solution to the dough or the strands of noodles before frying and (ii) the type of acid in the acidic solution as claimed.

As described above, the present invention has been achieved based on the discovery that the content of acrylamide in instant fried noodles can be effectively reduced by setting the pH value of fried noodles to 6.5 or less. In contrast thereto, none of the cited references teach or suggest that the pH value of fried noodles be set to a predetermined value by applying an acidic aqueous solution to noodles to decrease the amount of acrylamide, as recited in the presently claimed invention. Therefore, it is respectfully submitted that based on the disclosure of the cited

references, one of ordinary skill in the art would not arrive at the presently claimed invention, that is, using an acidic aqueous solution to decrease the acrylamide content. Further, it is respectfully submitted that based on the disclosure of the cited references, one of ordinary skill in the art could not predict the advantageous results of the present invention that acrylamide can be decreased by use of an acidic aqueous solution.

The application of an "acid" to noodles is disclosed in Miller et al. and Yamasaki et al. However, there is a tendency that a low pH value has an undesirable effect on the texture of the noodles. For example, a low pH value tends to cause a loss of the appropriate firmness and viscosity of the noodles. For this reason, it is common sense in this technology that a person of ordinary skill in the art would not willingly apply an "acid" to noodles. Enclosed herein is a copy of a document that supports this technical common sense ("Reitou" (Refrigeration), May 2005, Vol. 80, No. 931), together with a partial English-language translation. Based on such a technical common sense, one of ordinary skill in the art would not arrive at the

presently claimed invention, that is, applying an acidic aqueous solution to noodles. Despite this fact, the presently claimed invention has made it possible to decrease acrylamide in noodles by the use of an acidic aqueous solution.

Miller et al. disclose the use of an acid in a coating of noodles to improve its flavor, appearance or texture. However, Miller et al. list many other kinds of components other than acid (19 components other than acid are listed in column 7, lines 53 to 64 of Miller et al.) as ingredients for coating, and an acid is merely one of them. In addition, Miller et al. make no mention of a specific acid or any example in which an acid is actually employed. Miller et al. merely list an acid as one of twenty ingredients for coating. It is respectfully submitted that such disclosure of the acid, which is merely one of twenty examples of an ingredient, would not motivate a person of ordinary skill in the art to use an acid to decrease acrylamide, as in the presently claimed invention.

Yamasaki et al. disclose fresh noodles, not fried noodles. Fresh noodles which are not cooked by frying do not contain

acrylamide, since acrylamide is generated by frying. Even if Yamasaki et al. disclose the use of an acid in fresh noodles that do not contain acrylamide, such disclosure of an acid would not motivate a person of ordinary skill in the art to use an acid in fried noodles to decrease acrylamide.

The patentability of specific claims of the applicants will now be described.

Claims 7 to 10 and 13 to 15:

The use of an additive having a low buffering ability makes it possible to lower the pH value to a predetermined level, more specifically, 6.5 or less, even by adding only a small amount of a substance that can vary the pH value (that is, even by adding only a small amount of the acidic aqueous solution). Therefore, when an additive having a low buffering ability and an acidic aqueous solution are used in combination, the amount of the acid used can be reduced. The reduction in the amount of the acid to be used makes it possible to always prevent the deterioration of the texture of the food product.

Claim 12:

In the case where an aqueous lactic acid solution or an aqueous malic acid solution is used as the acidic aqueous solution, the amount of acrylamide can be significantly reduced, as seen in Tables 1-1 and 1-2 of the present specification on pages 36 to 37 (see Example 2 (lactic acid) and Example 5 (malic acid)).

Claims 13 and 14:

In the case where the additive having a low buffering ability, a carbonate salt (potassium carbonate, sodium hydrogencarbonate or sodium carbonate) is used, and as the acidic aqueous solution, a lactic acid solution, sodium acid pyrophosphate solution or sodium metaphosphate solution is used, the amount of acrylamide can be significantly reduced, as seen in Table 2 of the present specification on page 38 (see Examples 10 to 13).

Claims 16 to 18:

New claims 16 to 18 are directed to a method for decreasing an acrylamide content of instant fried noodles. The reduction of the content of acrylamide in instant fried noodles is not disclosed in any of the cited references.

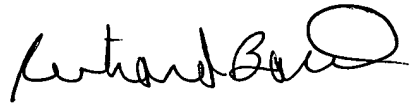
It is therefore respectfully submitted that applicants' claimed invention is not anticipated and is not rendered obvious over the references, either singly or combined in the manner relied upon in the Office Action, in view of the many distinctions discussed hereinabove. It is furthermore submitted that there are no teachings in the references to combine them in the manner relied upon in the Office Action.

Reconsideration is requested. Allowance is solicited.

If the Examiner has any comments, questions, objections or recommendations, the Examiner is invited to telephone the undersigned at the telephone number given below for prompt action.

Respectfully submitted,

Frishauf, Holtz, Goodman
& Chick, P.C.
220 Fifth Avenue, 16th Fl.
New York, NY 10001-7708
Tel. Nos. (212) 319-4900
(212) 319-4551/Ext. 219
Fax No.: (212) 319-5101
E-Mail Address: BARTH@FHGC-LAW.COM
RSB/ddf



Richard S. Barth
Reg. No. 28,180

Enc.: copy of "Reitou" (Refrigeration), May 2005, Vol. 80,
No. 931 and a partial English-language translation thereof

A Partial Translation of an excerpt from an article in magazine "Reitou" (Refrigeration),
May 2005, Vol. 80, No. 931

1. Use of Food Material and Additives

1.2 Hydrocolloids for Creating Palatable Foods

by Katsuyoshi NISHINARI and Takahiro FUNAMI

The food texture of a flour paste food greatly depends on the physical properties of starch (flour starch) contained in the flour and its change with the lapse of time. In general, the starch has the following properties. That is, it significantly loses its viscosity (coefficient of viscosity) when the starch is gelatinized under a strong stirring condition or a low pH environment. Further, when it is cooled and preserved for some time, the transparency and the water holding capacity of the gelatinized liquid are lowered so that it hardens (that is, the so-called aging). These properties of the starch have presented problems in practical use.

特集

小麦粉食品を対象とした 品質向上技術の展開

361

1. 食品素材・添加物の利用

1.2 おいしさを創るハイドロコロイド

Hydrocolloids for Creating Palatable Foods

キーワード: 澱粉, 糊化, 老化, レオロジー, 示差熱分析測定, 多糖類, 冷凍
Starch, Gelatinization, Retrogradation, Rheology, DSC, Polysaccharide, Refrigeration

西成 勝好*

Katsuyoshi NISHINARI

船見 孝博**

Takahiro FUNAMI

1. はじめに

食品はヒトの食欲を促進して食生活を豊かにするだけでなく、人々の健康に貢献するものでなければならない。食品に求められる機能性には、栄養機能（一次機能）、おいしさや嗜好性などの感覚機能（二次機能）、および健康維持などの生体調節機能（三次機能）がある。

最近、青少年犯罪の増加と関連して、「食育」の重要性が見直されている。食事を共にすることで気持ちがい合うことは誰もが認めることであり、食には精神的あるいは文化的要素がある。食品の栄養性や機能性が重要であることはいうまでもないが、ヒトが喫食して幸福感や満足感を感じてこそ食品であり、したがって食品はおいしくなければならない。医食同源という言葉もあるが、感覚機能の重要性において食品と医薬品は決定的に異なる。「良薬口に苦し」ということもあるが、誤嚥の原因の重要なものとして、硬いものを無理して摂取させることが挙げられている。この場合、美味しいことは摂取行動における安全、そして健康に直結している。

食品のおいしさは、色、味、香り、食感（テクスチャー）などの要因によって決定される。なかでも食感（テクスチャー）は、おいしさの決定要因の約30～40%を占めており¹⁾、米、麺およびパンなど、我々が主食としている食品に限れば、その割合はさらに高い²⁾。最近では、食感を前面に押し出した食品開発が多く見受けられ、食品産業界でもその重要性が再認識されている。食品の食感とは、ヒトの口腔内で感知される力学的・熱的性質の総体であり、食品構成成分（分子、粒子、細胞、組織）の分散、集合、および配列状態により決定される。食感はいわば「物理的な味」であり、食品の口あたり、歯ごたえ、舌ざわり、喉ごし、滑らかさなどが含まれる。

ハイドロコロイドとは直径10～1000 nmの粒子が、水を連続相として分散している状態のことであり、食品ハイドロコロイドとはそのような分散状態にある食品その

もの、あるいはそのような食品の分散状態を調節・制御するために用いられる多糖類やタンパク質を指す。食品ハイドロコロイドは、ゲル化性、増粘性、保水性、分散性、乳化性、起泡性、反曇性などの優れた機能特性をもち、食品の力学的・幾何学的性質（物性）を改良する、いわゆる「テクスチャーモディファイヤー」として有効である。食品ハイドロコロイドとして利用される多糖類（食品多糖類）には、グアーガム、ローカストビーンガム、タマリンド種子多糖類（キシログルカン）、水溶性大豆多糖類、でん粉（アミロースおよびアミロペクチン）、コンニャクグルコマンナン、ペクチン、アラビアガム、およびセルロースに代表される植物（種子、根茎、果実、樹液、パルプ）由来の多糖類、カラギナン、寒天（アガロースおよびアガロペクチン）、およびアルギン酸に代表される海藻由来の多糖類、キサンタンガム、ジェランガム（ネイティブ型およびアシル型）、カードラン、およびプルランに代表される微生物由来（醗酵性）の多糖類、キチンおよびキトサンに代表される動物由来の多糖類などがある（表1）。

小麦粉食品の食感には、小麦粉に含まれる澱粉（小麦澱粉）の物理的性質およびその経時変化が大きく影響している³⁾。一般に澱粉は、強い攪拌条件下や低pH領域で糊化させると粘り（粘度）が大幅に低下すること、冷却・貯蔵により糊液の透明性や保水性が低下し、かたくなること（いわゆる老化）などの性質があり、実用上の問題となっている。小麦粉食品の製造において、澱粉の糊化・老化に伴う物性変化を制御することは、コストダウンや製品品質の安定化につながるため、食品産業上有益である。

澱粉の物性を制御する方法として、澱粉以外の食品ハ

*大阪府立大学 工学部 食品工学科
Graduate School of Human Life Science, Osaka City University
**三井物産株式会社 食品部
San-Ei Gen F.F.I., Inc.
掲載年度 2005年5月号

表1 食品多糖類の起源別分類と機能

起 源	多 糖 類	機 能							
		ゲル化	増粘	分散・懸濁	乳化・安定	結着	保水	膨泡	皮膜
植 物	グアーガム		○	○			○	○	
	アラビアガム		○	○			○	○	
	ローカストビーンガム	○ ¹⁾	○	○			○	○	
	アマリンド種子多糖類	○	○	○		○	○	○	
	水溶性大豆多糖類			○			○		
	サイリウムシードガム		○					○	
植 物	でんぷん	○	○			○	○		
	コンニャクグルコマンナン	○	○	○		○	○		
果 実	ペクチン	○		○		○	○		
菌 類	アラビアガム				○	○			
	カラヤガム	○	○	○		○	○	○	○
	ガタイガム				○	○	○	○	○
	トラカントガム		○		○	○	○	○	○
海 藻	セルロース		○	○	○			○	○
	カラギナン	○	○	○	○	○	○		○
藻 類	海藻	○	○	○					○
	アルギン酸	○	○	○	○				○
微生物(菌類)	キサンタンガム	○ ¹⁾	○	○	○		○		○
	ジニランガム	○		○			○		
	カドラン	○							○
	ブルラン					○			○

○: 使用頻度が非常に高い; ○: 使用頻度が高い 1) 単独ではゾルであるが、併用するとゲル化する組み合わせ

イドロコロイドを添加することが知られている。食感改良、老化抑制、保水性改良、および冷凍解凍耐性付与などの効果があり、食品産業界でも既に多くの採用例がある。本稿では、澱粉の基礎的性質について概説した後、食品多糖類による澱粉の物性制御・改質について、これまでの研究報告をまとめる。

2. 澱粉の構造

澱粉はアミロースとアミロペクチンの二つの構成成分からなる。アミロースはグルコースが α (1-4) 結合した直鎖状の高分子であり、分子量は 10^6 g/mol以下(重合度 $10^3 \sim 10^4$ 以下)程度といわれている¹⁾。一方、アミロペクチンは、アミロースと同じ α (1-4) グルカン主鎖に、短鎖の α (1-4) グルカンが(1-6)結合した分岐状の高分子であり、分子量は 10^7 g/mol(重合度 $10^4 \sim 10^5$)以下といわれている²⁾。澱粉中のアミロース含量は18-25%程度³⁾であり、残りがアミロペクチンである。アミロペクチンの分岐状態は一様ではなく、異なる外部鎖長の混合物である。最近では、分子量が 10^7 g/mol程度で、きわめてアミロースに近い分子構造をもつSuper long chainの存在も確認されている⁴⁾。

澱粉はアミロペクチンを中心とする高分子球晶であり、その粒子径は1-200 μ m程度である⁵⁾。種類と成長段階により粒子径は異なるが、一般的に、植物の種類などに存在する地上系澱粉(小麦、とうもろこし、タピオカ、米など)よりも植物の根や地下茎などに存在する地

下系澱粉(ジャガイモ、さつまいもなど)の方が粒子径は大きい⁶⁾。また、同種の澱粉では、アミロース含量の高いものほど粒子径が大きく、アミロースは澱粉粒の周辺部に多く存在するのではないかと考えられている¹⁰⁾。

澱粉粒子は偏光顕微鏡下で環状折性(偏光十字)を示し、粒子の中心部(ハイラム)から周辺部への放射構造がみられる¹¹⁾。また、電子顕微鏡下では、粗密構造の繰り返しによる屈折構造がみられる。澱粉粒子の構造については種々のモデルが提唱されているが、いまだに不明な点が多い。

3. 澱粉の膨潤・老化挙動

澱粉はアミロペクチンの結晶構造を有し、水に溶解しない。しかし、澱粉の水分散液を加熱すると、膨潤して粘質な糊液となる。この現象を糊化(gelatinization)という。澱粉の糊化時には、まず非結晶領域に存在するアミロースがガラス転移を起こし¹²⁾、澱粉粒外に浮出する。次いで、水素結合の切断によりアミロペクチンの結晶領域が融解し、部分的に融解した結晶領域に水分子が取り込まれる。澱粉の糊化は非平衡の変化であるため、昇温速度によって糊化挙動が異なる。

澱粉糊液は時間の経過とともに、元の秩序構造を回復し、濃度によってはゲルを形成する。この現象を老化(retrogradation)という。老化は、短時間老化(数時間のタイムスケール)と長時間老化(24時間以上のタイムスケール)に分けることができる。長時間老化には糊化に

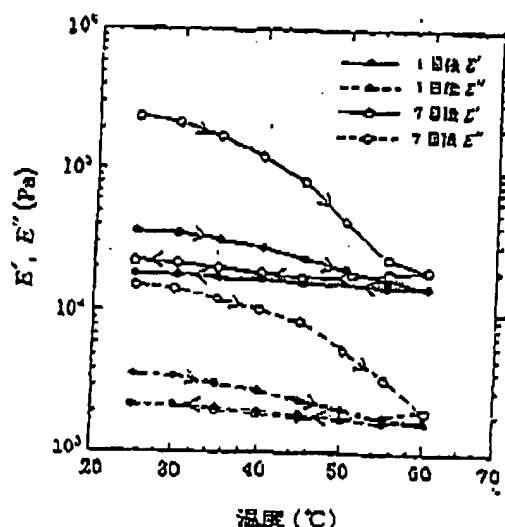


図1 5℃で1日および7日保存後の20%とうもろこし澱粉ゲルの貯蔵ヤング率(実線)および損失ヤング率(破線)の温度依存性
各温度に到達後およそ20分後に測定
測定周波数: 3 Hz, 測定変: 0.33 %

より澱粉粒外に溶出したアミロースのゲル化¹²⁾が、長期間老化にはアミロペクチンの再結晶化¹³⁾が関与している。アミロースのゲル化によって生じた秩序構造は、再昇温 (<100 °C) によっても融解しない。これに対し、アミロペクチンの結晶化によって生じた秩序構造は、再昇温によって融解し、降温してもすぐには再形成されない。ここで、とうもろこし澱粉ゲルにおいて、弾性率により求められる複素弾性率 $E^* = E' + iE''$ の温度依存性を図1に示す¹⁴⁾。澱粉ゲルの貯蔵弾性率 E' は保存 (保存温度5℃) によって増加する。澱粉ゲルの E' は、25℃~60℃の昇温により低下し、60℃~25℃の降温で若干上昇するが、最初の25℃の値には戻らない。この結果は澱粉の老化が促進に進行することを示しており、アミロペクチンの結晶化が関与しているものと考えられる。

澱粉ゲルはアミロースからなる連続相中に、アミロペクチンからなる澱粉粒が充填された複合ゲル^{15,16)}と考えられており、アミロペクチンの再結晶化による澱粉粒の硬化が、長期間老化におけるゲルの力学的性質の変化 (たとえば弾性率の増加) に大きく影響している^{15,16)}。澱粉の老化は2~4℃の温度領域、30~60%の水分含量、pH4~5の弱酸性領域でもっとも速く進行することが知られている¹⁷⁾。逆に糖類の添加は澱粉の老化を抑制する。この抑制効果はフラクトースやグルコースなどの単糖類よりもスクロースやマルトースなどの二糖類の方が大きい^{17,18)}。また、モノグリセリドやシニガーニステルなどの界面活性剤も老化を抑制する効果があり¹⁹⁾、バ

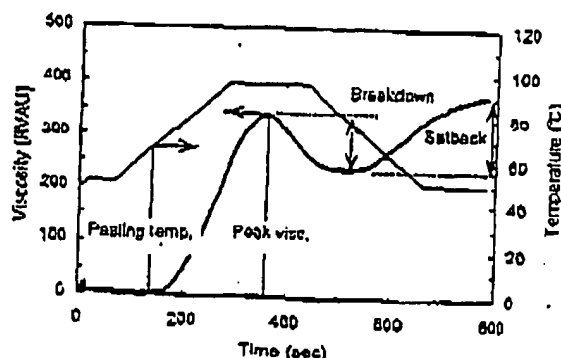


図2 小麦澱粉水分分散液の温度(時間)~粘度曲線 (RVAにより測定)
粘度(太線): 温度(細線) 澱粉濃度: 13 % (w/v)
澱粉のアミロース含量: 33.6 %
測定法: 1) 50℃で1分間保持
2) 50℃から95℃まで昇温 (昇温速度: 12℃/分)
3) 95℃で2.5分間保持
4) 95℃から50℃まで降温 (降温速度: 12℃/分)
5) 50℃で2分間保持

ンの老化防止などの目的で使用されている。

澱粉の糊化・老化挙動の解析に、実用的な観点からもっとも汎用されている機器はBrabender社のアミログラフおよびNewport Scientific社のRapid Visco Analyzer (RVA) である。これらはいずれも回転粘度計の一種であり、一定の温度プログラムにおける粘度²⁰⁾変化を測定し、得られた温度-粘度曲線から、糊化開始温度、ピーク粘度、ブレイクダウン、セツトバックなどの特性値を求める。代表的な温度(時間)-粘度曲線 (RVAを用いて測定) を図2に示す。ここでブレイクダウンとは、澱粉糊液を加熱保持したときの急激な粘度低下を指し、加熱・攪拌による澱粉粒の崩壊が原因であると考えられている。つまり、ブレイクダウンが小さい澱粉ほど、澱粉粒の構造が強く、糊化耐性が高いということである。また、セツトバックとは、澱粉糊液を冷却したときの急激な粘度増加を指し、アミロースのゲル化による短期間老化が原因であると考えられている。

力学測定以外では示差走査型熱量分析計 (Differential Scanning Calorimeter: DSC) による熱測定が、簡便で有益な方法である。DSCは、昇温および降温過程における、試料への熱収支 (吸熱・発熱反応) を測定するものである。通常、系が秩序構造から無秩序構造へ転移するときには吸熱、無秩序構造から秩序構造へ転移するとき

②) アミログラフおよびRVAとも、澱粉糊化のモデル (糊化二) を用いてトルクを測定しており、得られる粘度は厳密な意味での粘度ではない。ブラベンダーユニットおよびRVAユニットという、それぞれの測定機器においてのみ有効な単位で表わされる粘度である。

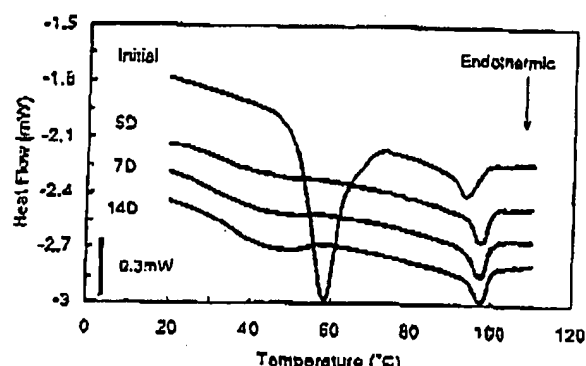


図3 小麦澱粉の昇温および再昇温DSC曲線
 澱粉濃度: 15% (w/v) 澱粉のアミロース含量: 33.6%
 測定法: 1) 20℃から110℃まで昇温(昇温速度: 0.5℃/分)
 (Initial)
 2) 110℃から20℃まで降温(降温速度: 0.5℃/分)
 (データ未掲載)
 3) 4℃で3, 7, および14日間保存
 4) 20℃から110℃まで再昇温(昇温速度: 0.5℃/分)
 (SD, 7D, 14D)

には発熱反応が起こる。澱粉の糊化に伴う吸熱反応は、アミロペクチンおよびアミロースの分子内および分子間水素結合の切断によるものであり、昇温DSC曲線から糊化開始温度、ピーク温度、終了温度、および糊化エンタルピーなどの特性値を求めることができる。また、老化した澱粉の再糊化も吸熱反応を伴うので、昇温DSCにおける吸熱エンタルピーより老化の度合いを求めることができる。具体的には、密封型のDSCセル中で糊化させた澱粉試料を一定温度で保存後、再昇温する。保存時間が長くなるに従い、再糊化のピークが大きくなる。この場合、再糊化に伴う吸熱反応と最初の糊化に伴う吸熱反応はピーク形状が弱らねに異なる(再糊化に伴う吸熱ピークの方がブロードな形状になる)。糊化した澱粉は、保存により元の秩序構造を回復せず、したがって、老化した澱粉は糊化前の澱粉に比べて構造の規則性が低いものと考えられる。小麦澱粉(アミロース含量約34%)の昇温および再昇温DSC曲線を図3に示す。

4. 澱粉の物性制御・改質

4.1 化工・加工澱粉の使用による物性の制御・改質

天然澱粉(つまり、化工および加工²⁾処理をしていない澱粉)は、糊化する際の加熱温度や時間、撹拌速度、pH(特に酸性領域では、加熱による加水分解が起こる)などの影響を受けやすく、均一な粘度の糊液を得にくい。

注2) 通常では、化学反応を利用して改質する方法を「化工」、通常の物理的でも化学的でも物理的変化を利用して改質する方法を「加工」と呼ぶ。
 注3) 澱水によってゲルの強度が増加するとは限らない。たとえば、天然では、澱水によりゲルの強度が低下することが報告されている³⁾。

澱液は冷却により不透明なゲルを形成し、ゲル化した澱粉は、長期間保存により澱水を伴ってさらに硬化する。また、冷凍解凍を繰り返すことでも、澱粉ゲルは澱水を伴って硬化する⁴⁾。これらの特徴は、澱粉を加工食品に使用する場合の問題点であり、これを解決する方法として種々の化工・加工澱粉が開発・上市されている。

化工処理には大きく分けて安定化(stabilization)処理と架橋(cross-linking)処理がある。安定化処理⁵⁾は(モノ)エステル化処理と(モノ)エーテル化処理に大別でき、エステル化澱粉には酢酸澱粉、コハク酸澱粉⁶⁾、リン酸澱粉などが、エーテル化澱粉にはハイドロキシプロピル澱粉やカルボキシメチル澱粉などが含まれる。一方、架橋処理にはリン酸架橋澱粉やアジピン酸架橋澱粉が含まれる。安定化処理には、澱粉の糊化開始温度の低下、糊液の透明性および粘度の増加、および凍結・解凍耐性の付与などの効果が、架橋処理には耐熱性、耐酸性、および耐シェアー性の付与、および食感改良(付着性の少ない、シットな食感になる)などの効果がある。安定化処理と架橋処理を組み合わせた安定化架橋澱粉もある。

物理処理にはα化処理、温水処理、湿熱処理がある。α化処理は澱粉糊液をスプレードライやドラムドライにより乾燥・粉末化する方法であり、得られた粉末は低温の水中で、容易に(加熱なしで)粘稠な糊液となる。水に添加したときの分散性を改善する(ダマをできにくくする)ために、粉末を顆粒化することもある。温水処理とは糊化温度以下の湯湯に長時間浸漬することで、結晶性はよくなり、糊化温度範囲が狭くなる⁷⁾。また、湿熱処理は、澱粉を低水分下で加熱処理する方法(澱粉は糊化しない)である。湿熱処理により膨潤性、溶解性が低下し、架橋処理と同様の効果が得られる⁸⁾。また、ヒトの消化酵素による加水分解を受けにくくなるため、難消化性あるいは遅消化性澱粉の調製にも有効である。

複数の化工・加工澱粉を組み合わせることで、澱粉性食品の物性を改良することが可能であり、食品の製造条件(加熱時間、温度、撹拌強度)や配合処方(酸、油脂、糖類)を考慮して、適切な澱粉を選択することが重要である。

現在、国内の食品産業界では、化工・加工澱粉をまとめて「加工澱粉」と呼び、天然澱粉と同様に食品原料として扱っている。しかし最近では、11種類の化工澱粉を、欧米と同じく添加物指定する動きがあり⁹⁾。その動向に注意する必要がある。

注4) 澱粉のOH基(C2, 3, 6)に、別の官能基(エステル基あるいはエーテル基)を導入する処理のこと。

注5) オクタニルコハク酸澱粉は界面活性剤として、天然澱粉由来の(化学的ではない)乳化剤として使用されている。

4.2 食品多糖類の使用による物性の制御・改質
安全性が確認され、既に食品素材あるいは食品添加物として使用されている多糖類を用い、澱粉および澱粉性食品の物性を改良・改質する方法があり、実用化されている。

4.2.1 澱粉-多糖類混合系の基礎研究

澱粉-多糖類混合系の糊化および老化挙動について多数の研究がなされており、澱粉性食品における多糖類の機能が推定されている。実用面を考慮して、小麦およびとうもろこし澱粉についての研究が多い。

澱粉-多糖類混合系の糊化挙動について、Christiansonら²¹⁾は、小麦およびとうもろこし澱粉とグアーガム、キサンタンガム、およびカルボキシメチルセルロースの混合系を検討し、ビスコグラフィーの結果から、多糖類(濃度<1%)の添加が澱粉糊液(濃度5.64%)の粘度を著しく上昇させることを示した。澱粉と多糖類が複合体を形成することが原因と考えられた。

Alloncleら²²⁾は小麦およびとうもろこし澱粉とグアーガムおよびローカストビーンガムの混合系を検討し、ビスコグラフィーの結果から、多糖類(濃度0.35%)の添加が澱粉水分散液(濃度4%)の糊化開始温度を低温側に移行させ、糊液の粘度を著しく上昇させることを示した。澱粉-多糖類の相互排除効果から、連続相における澱粉の実質濃度が上昇することが原因と考えられた。

ShiおよびBeMiller²³⁾はとうもろこし、もちとうもろこし、うるち米、もち米、クビオカ、ジャガイモ、および小麦澱粉(いずれも濃度3.6%)とグアーガム、キサンタンガム、ジェランガム、アルギン酸、 γ -カラギナン、 κ -カラギナン、カルボキシメチルセルロースおよびハイドロキシプロピルメチルセルロース(いずれも濃度0.4%)の混合系を評価し、ビスコグラフィー(RVA)の結果から、たとえば、キサンタンガムおよびカルボキシメチルセルロースの添加はとうもろこし、もちとうもろこし、うるち米、もち米、クビオカ、および小麦澱粉の糊液粘度を上昇させるが、ジャガイモ澱粉の粘度は低下させることを示した。

多糖類の添加による澱粉糊の粘度上昇は、ソース、スープ、フィリングなどの食品に利用されており、澱粉使用量の低減、食感の改良(付着性の低減)などの効果がある。

一方、澱粉-多糖類混合系の老化挙動について、Alloncleら²⁴⁾はとうもろこし澱粉とグアーガム、ローカストビーンガム、およびキサンタンガムの混合系を検討し、動的粘弾性測定における貯蔵弾性率の時間依存性(<15時間)から、多糖類(濃度0.1-0.5%)の添加が澱粉糊液(濃度4%)の老化速度を上昇させることを示した。多糖類の添加は連続相中に存在するアミロースの

実質濃度を上昇させ、短期間老化を促進させるものと考えられた。

Yoshimuraら²⁵⁾はとうもろこし澱粉とコンニャクグルコマンナンの混合系(澱粉と多糖類の合計濃度15%および33%)を検討し、DSCから求めた老化率(糊化エンタルピーに対する再糊化エンタルピーの比^{注1)})から、多糖類の添加が保存初期(<5日)には澱粉の老化を促進し、保存後期には抑制することを示した。また、同じ混合系(澱粉と多糖類の合計濃度3.5%)の離液測定から、多糖類の添加が保水性を上昇させることを示した。多糖類の添加は連続相に存在する澱粉^{注2)}の実質濃度を上昇させることで保存初期の老化を促進するが、長期間保存による澱粉^{注2)}の秩序化、結晶化を阻害することで保存後期の老化を抑制するものと考えられた。

Kobayashiら²⁶⁾はさつまいも澱粉とセルロースおよびセルロース誘導体の混合系(澱粉と多糖類の合計濃度33%、澱粉と多糖類の混合比率90:10)を検討し、DSCから求めた老化率から、水不溶性のセルロースの添加が老化(保存14日後)を促進し、水溶性のセルロース誘導体が老化を抑制することを示した。水不溶性のセルロースが澱粉、特にアミロペクチンの結晶核として作用することで老化が促進されるものと考えられた。

多糖類の添加による澱粉の老化挙動の制御は、ヘーカリー、麺、ゼリー菓子、はるさめなどの食品に利用されており、保存安定性の改良、食感の改良などの効果がある。

4.2.2 分子特性による多糖類の機能の相違

同種の多糖類でも、たとえば、1モルあたりの分子量(分子量)、分子の空間占有体積や柔軟性などの分子特性が異なると、澱粉に対する機能が異なる。

Funamiら^{27,28)}は、平均分子量の異なるグアーガムがとうもろこし澱粉の糊化、老化挙動に及ぼす影響について報告している。アミロース含量の異なる3種類の澱粉(アミロース含量50%、26%、および14%)と平均分子量が異なる8種類のグアーガム(平均分子量: $3.5 \times 10^6 - 0.002 \times 10^6$ g/mol、分子量分布を表わす多分散性指数: 1.25-1.97)の混合系を、影響、短期間老化(<1日)、および長期間老化(<14日)に分けて検討した。

発初に、澱粉の膨潤挙動に及ぼすグアーガムの影響をRVAにより解析した。グアーガムは、平均分子量が 2.0×10^6 g/mol (G3)、 1.0×10^6 g/mol (G6)、および 0.002×10^6 g/mol (G8) のものを用いた。アミロース含量が14%および26%のとき、G3の添加(濃度0.5%)

注1) 澱粉を糊化する成分のうち、アミロースおよびアミロペクチンが比較的高いアミロペクチンが関与しているものと思われる。

注2) 澱粉を糊化する成分のうち、外相が比較的高いアミロペクチンが関与しているものと思われる。

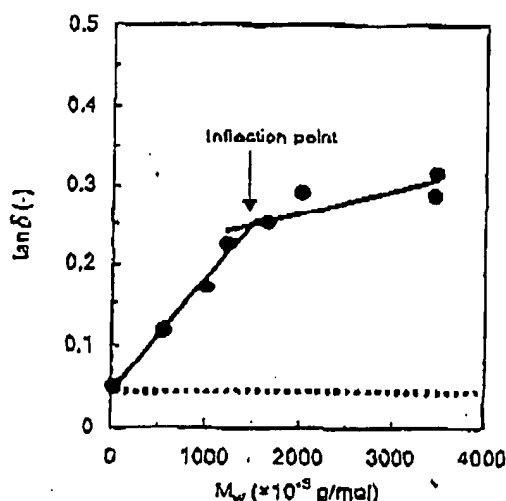


図4 とうもろこし澱粉-グアーガム併用系の
力学的損失正接のグアーガム分子量依存性
4℃ 24時間保存後の力学的損失正接
澱粉濃度: 5% (w/v) 澱粉のアミロース含量: 26.2%
グアーガム濃度: 0.5% (w/v)
点線はコントロール(グアーガム無添加)の値: 4.1×10^{-2}

により澱粉(濃度15%)の膨潤開始温度が高温側に移行したのに対し、アミロース含量50%では低温側に移行した。この傾向はグアーガムの分子量が大きいほど顕著であった。膨潤開始温度の高温側への移行には連続相の粘度上昇による溶出アミロース量の減少が、低温側への移行にはアミロースとグアーガムの相互作用が関与しているものと考えられた。

すべてのアミロース含量において、G3およびG6の添加(濃度0.5%)により澱粉(濃度15%)のピーク粘度は上昇し、グアーガムの分子量が大きいほどその傾向は顕著であった。分子量の増加に従い、アミロースとグアーガムの相互作用が強くなること、あるいは外部鎖長の長いアミロペクチンとグアーガムの相互作用が発現することが考えられた。澱粉糊液の粘度上昇には、分子量 1.0×10^6 g/mol以上のグアーガムの添加が効果的であった。

次に、澱粉の定期間老化に及ぼすグアーガムの影響を、動的粘弾性測定により解析した。4℃、24時間保存後の澱粉糊液(濃度5%)の損失正接($\tan \delta$)は、グアーガムの添加(濃度0.5%)により上昇した(図4)。グアーガムの分子量が大きくなるに従い、 $\tan \delta$ の上昇効果は大きくなったが、 1.5×10^6 g/mol以上では分子量依存性が小さくなった。

一方、グアーガムの添加(濃度0.5%)により、澱粉糊液(濃度5%)中の溶出アミロース量は減少した(図5)。グアーガムの分子量が大きくなるに従い、溶出アミロース量の低減効果は大きくなったが、 1.2×10^6 g/mol以上では分子量依存性が小さくなった。図4と図5にお

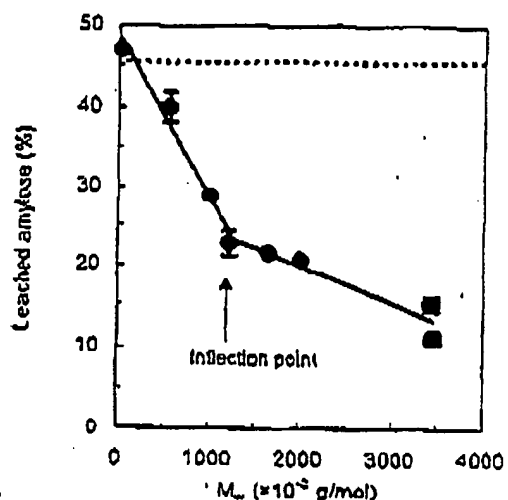


図5 とうもろこし澱粉-グアーガム併用系の
溶出アミロース量のグアーガム分子量依存性
澱粉濃度: 5% (w/v) 澱粉のアミロース含量: 26.2%
グアーガム濃度: 0.5% (w/v)
点線はコントロール(グアーガム無添加)の値: 46.0%

ける分子量の屈折点がほぼ一致することから、グアーガムの添加による澱粉の短期間老化の抑制は、主に溶出アミロース量の減少によるものと考えられた。

最後に澱粉の長期間老化に及ぼすグアーガムの影響を、静的粘弾性測定により解析した。澱粉ゲル(濃度15%)を4℃で保存し、各保存時間におけるクリープコンプライアンスの1分後における値 J_{1min} の保存時間 t の経過による変化をみると、一次反応式により近似的に表わせることがわかった。すなわち、 $J_{1min}(t) = J(0) \exp(-kt)$ より、老化の速度定数 k を算出した²⁵⁾。分子量 1.0×10^6 g/mol以上のグアーガムの添加(濃度0.5%)により老化の速度定数 k が低下し、特に分子量が 3.0×10^6 g/mol以上の場合に顕著であった(図6)。分子量が 3.0×10^6 g/mol以上のグアーガムは、アミロースおよびアミロペクチンの結晶化に由来する澱粉の長期間老化を効果的に抑制するものと考えられた。

Ahmad と Williams²⁶⁾ は、分子量の異なるガラクトマンナン(グアーガムおよびローカストビーンガム)がサゴヤシ澱粉の糊化、老化学動に及ぼす影響について報告している。ガラクトマンナンの添加(濃度<1%)は、その分子量に関係なく、サゴヤシ澱粉(濃度6%)の膨潤

注25) クリープとは、線形弾性(応力と変形が比例関係にある領域)内の一変形力の下での時間 t における変形 $\gamma(t)$ が時間経過とともに増大する現象である。変形 $\gamma(t)$ の応力 σ に対する比 $\gamma(t)/\sigma$ をクリープコンプライアンス $J(t)$ と呼ぶ。長年時間による固相ゲルの変形を調べるとき、保存開始後の時間 t におけるクリープコンプライアンス $J(t)$ の値として、クリープ測定開始後1分後の値 $J_{1min}(t)$ だけを用いた。クリープ測定における時間 t と保存開始後の時間 t_0 とを同じ数値で表すことができるが、誤解しないように注意が必要である。

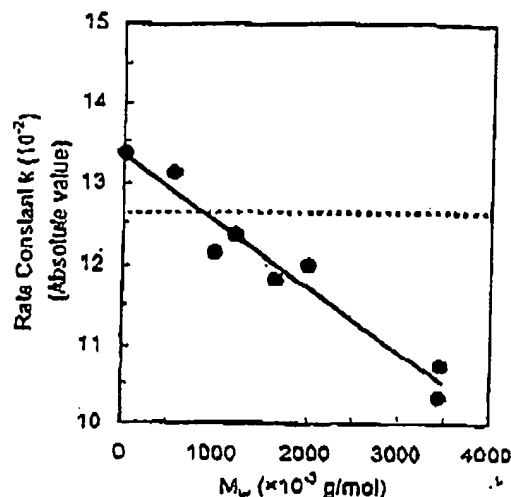


図6 とうもろこし澱粉-グアーガム併用系における長期間老化の速度定数
クリープコンプライアンスと保存日数を一次関数式で回帰し、老化の速度定数を算出。
クリープコンプライアンスは、澱粉ゲルを線形領域(応力と歪が比例関係にある領域)内の応力(σ)で)分間圧縮したときの歪(γ_{1min})から算出(γ_{1min}/σ)。
澱粉濃度: 15% (w/v) 澱粉のアミロース含量: 26.2%
グアーガム濃度: 0.5% (w/v)
点線はコントロール(グアーガム無添加)の値: 12.6×10^{-2}

挙動 (DSC から求めた膨潤開始温度と吸熱エンタルピー) にはほとんど影響を及ぼさないが、分子量が大きくなるに従って澱粉、主にアミロースのゲル化速度を増加させると同時にゲル化の程度 (系の弾性的性質) を低下させる (澱粉糊液を 25℃ 6 時間保存し、動的損失正接から判定) ことを示した。

これらの研究結果が示すように、同様の多糖類でも、平均分子量などの分子特性によって澱粉に対する機能が異なることが考えられる。適切な素材を選択することで、食品に対して様々な機能を付与することができる。

4.2.3 冷凍耐性の付与

澱粉性食品を冷凍処理すると、氷結晶の生長によって組織が破壊されるだけでなく、冷凍保存中には、冷蔵保存の場合より速いが澱粉の老化が起こる。また、解凍時には離析が発生し、テクスチャーの劣化 (軟化する場合が多い) や風味成分の流出をもたらす。澱粉性食品では、冷凍処理あるいは冷凍保存による品質の劣化を抑制するために、配合される天然澱粉の一部あるいは全部を化工澱粉で置き換えることがある。前節でも述べたように、食品に冷凍耐性を付与する目的では、化工澱粉として、エステル基やエーテル基を導入した澱粉 (安定化処理澱粉) が用いられ、冷凍うどんや冷凍パン生地などで実用化されている。

多糖類の添加によっても澱粉性食品に冷凍耐性を付与

することができる。澱粉-多糖類混合系での基礎評価として、Lee ら²¹⁾ は、さつまいも澱粉とアルギン酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロース、カードラン、ジェランガム、グアーガム、アラビアガム、 κ -カラギナン、ローカストビーンガム、およびキサンタンガム混合系 (澱粉と多糖類の合計濃度 7%、多糖類濃度 0.3 あるいは 0.6%) の冷凍耐性を、主に保水性 (離析) および DSC 特性値から調べている。用いられた多糖類のうち、グアーガムおよびキサンタンガムの添加が、冷凍解凍 (5 回繰り返す) による澱粉ゲルの離析の防止に効果があった。また、アルギン酸ナトリウムの添加が、冷凍解凍処理によって促進される澱粉の再結晶化の防止に効果があった。また、Ahmad と Williams は²²⁾、グアーガムやローカストビーンガムの添加 (濃度 < 1%) が、冷凍解凍 (5 回繰り返す) によるサゴシ澱粉ゲル (濃度 6%) の離析防止や組織の軟化 (スポンジ化) 防止に効果があり、分子量が大きいほどその効果が大きいことを示した。

多糖類による冷凍耐性付与のメカニズムは、多糖類と水との相互作用およびガラス転移という観点から考えられるとわかりやすい。ゴム状態 (ガラス転移温度以上) ではガラス状態 (ガラス転移温度以下) よりアミロースやアミロペクチンの分子運動性が増し、分子会合によるゲル化や分子配列による結晶化 (つまり澱粉の老化) が起こりやすい。多糖類の添加により、可塑剤として作用する水の量が減少し、ガラス転移温度が上昇する結果、冷凍保存中の老化が抑制されるものと考えられる。多糖類にはガラス状態における氷結晶の生長を抑制する効果も期待できる。多糖類が水分を保持し、結晶化に必要な水を澱粉から奪い取るという可能性も考えられる。多糖類と水の相互作用以外にも、多糖類と澱粉構成分子 (アミロース、アミロペクチン) との相互作用もあり、多糖類添加による冷凍耐性の向上には複数の要因が関与しているものと考えられる。

5. おわりに

ハイドロコロイド、特に食品多糖類の有用性を、澱粉性食品の品質改良という観点から概説した。本稿では、単一のハイドロコロイドが澱粉の糊化・老化挙動に及ぼす影響を中心に、これまでの研究の一部を紹介した。複数のハイドロコロイドを併用することにより生じる相乗効果から、これまでにない新規なテクスチャーや機能性を付与することも可能である。基礎・実用両面でのさらなる研究の進捗に期待したい。

文 献

- 1) A.S. Szczesniak and D.H. Kleyn: Food Technol. 17, 74-77 (1963).

- 2) 西成勝好：化学と生物，34，197-204 (1996)。
- 3) 谷藤寛，金子成延，松倉高：日食科工誌，50，333-338 (2003)。
- 4) S.G.Ring, P.Colonna, K.J.I'Anson, M.T.Kalichevsky, M.J.Miles, V.J.Morris and P.D.Orford : Carbohydr. Res., 162, 277-293 (1987)。
- 5) D.Manners : Carbohydr. Polym., 11, 87-112 (1989)。
- 6) 吉村美紀，西成勝好：「天然・生体高分子材料の新展開」第2巻でん粉，(宮本武明，赤池敏宏，西成勝好編)，pp.33-47，シーエムシー出版，東京 (1998)。
- 7) S.Hizukuri, Y.Takeda, N.Mayura and B.O.Juliano : Carbohydr. Res., 189, 227-235 (1989)。
- 8) 久下喬：「食品ハイドロコロイドの科学」第11巻澱粉の構造と機能，(西成勝好，矢野俊正編)，pp.139-151，朝倉書店，東京 (1990)。
- 9) 不破英次：「澱粉科学ハンドブック」第7巻澱粉の生合成の遺伝的制御，(中村道徳，鈴木繁男編)，pp.153-162，朝倉書店，東京 (1977)。
- 10) 貝沼圭二，八田珠郎：「澱粉科学の事典」第1編第3巻澱粉粒と固体構造，(不破英次，小巻利章，桧作道，貝沼圭二編)，pp.39-73，朝倉書店，東京 (2003)。
- 11) 岡田実：「澱粉科学の事典」第1編第3巻澱粉の機能性，(不破英次，小巻利章，桧作道，貝沼圭二編)，pp.193-217，朝倉書店，東京 (2003)。
- 12) M.J.Miles, V.J.Morris and S.G.Ring : Carbohydr. Res., 135, 257-269 (1985)。
- 13) S.G.Ring, P.Colonna, K.J.I'Anson, M.T.Kalichevsky, M.J.Miles, V.J.Morris and P.D.Orford : Carbohydr. Res., 162, 277-293 (1987)。
- 14) M.Yoshimura, T.Takaya and K.Nishinari : Food Hydrocoll., 13, 101-111 (1999)。
- 15) C.J.A.M.Keetels, T.van Vliet and P.Walstra : Food Hydrocoll., 10, 355-362 (1996)。
- 16) C.J.A.M.Keetels, T.van Vliet and P.Walstra : Food Hydrocoll., 10, 363-368 (1996)。
- 17) K.Katsura, M.Miura and A.Nishimura : Food Hydrocoll., 6, 187-195 (1992)。
- 18) K.Katsura, A.Nishimura and M.Miura : Food Hydrocoll., 6, 387-398 (1992)。
- 19) 長坂慶子，穂谷真一：日食科工誌，47，670-678 (2000)。
- 20) 厚生労働省医薬食品局 食品安全部薬部有資格，食品衛生法第10条に基づく添加物の指定及び同法第11条第1項に基づく残留基準の設定に関する食品安全委員会への食品健康影響評価の依頼について (平成16年11月26日)。
- 21) D.D.Christianson, J.E.Hodge, D.Osborne and R.W.Daroy : Cereal Chem., 58, 513-517 (1981)。
- 22) M.Alloncle, J.Lefebvre, G.Llamar and J.L.Doublier : Cereal Chem., 66, 90-93 (1989)。
- 23) X.Shi and J.N.BeMiller : Carbohydr. Polym., 50, 7-18 (2002)。
- 24) M.Alloncle and J.L.Doublier : Food Hydrocoll., 5, 455-467 (1991)。
- 25) M.Yoshimura, T.Takaya and K.Nishinari : J. Agric. Food Chem., 44, 2970-2976 (1996)。
- 26) K.Kohyama, and K.Nishinari : J. Food. Sci., 57, 128-131 and 137 (1992)。
- 27) T.Funami, Y.Kataoka, T.Omoto, Y.Goto, I.Arai and K.Nishinari : Food Hydrocoll., 19, 15-24 (2005)。
- 28) T.Funami, Y.Kataoka, T.Omoto, Y.Goto, I.Arai and K.Nishinari : Food Hydrocoll., 19, 25-36 (2005)。
- 29) F.B.Ahmad and P.A.Williams : J. Agric. Food Chem., 49, 1578-1586 (2001)。
- 30) M.H.Lee, M.H.Baeck, D.S.Cho, H.J.Park and S.T.Lim : Food Hydrocoll., 16, 345-352 (2002)。

Summary

After a brief introduction to physicochemical properties, gelatinization and retrogradation of starch, polysaccharides used for controlling rheological properties of starch are described. The recent studies by rotational viscometer, dynamic viscoelastic measurements, and differential scanning calorimetry on the interaction between various polysaccharides and starches from wheat and corn have been described. Effects of molecular weight and other molecular characteristics of added polysaccharides on the rheological and related properties of starch are discussed.

JSRAE 熱力学表 第一巻「HFCs and HCFCs」 アップグレード版 発行!

このソフトを購入された方は学会のホームページより
ダウンロード(無料)出来ます。

ホームページアドレス : <http://www.jsrae.or.jp/info/JARefUpdate.html>

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.